ÜBER
CURCUMA-ÖL

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Georges Clar
aus Basel

BASEL - BUCHDRUCKEREI J. FREHNER - 1925

ÜBER
CURCUMA-ÖL

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Georges Clar
aus Basel

BASEL - BUCHDRUCKEREI J. FREHNER 1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 16. November 1925.

Prof. Dr. **A. Hagenbach,**
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0157

I.

Theoretischer Teil.

Im Curcuma-Öl ist eine Hauptfraktion vorhanden, die beim Kochen mit Alkalilauge den wohldefinierten Körper, das Keton Curcumon C_{12} H_{16} O liefert, dessen Konstitution restlos aufgeklärt wurde durch die Arbeiten von Gadient und Wiederkehr[1]).

Noch blieb aber übrig, die Natur jener sauerstoffhaltigen Substanz aufzuklären, aus der das Curcumon entsteht. Durch lange Destillationen mit Kolonnenapparaten versuchten wir eine einheitliche Fraktion zu isolieren. Wir erhielten eine Fraktion vom Siedepunkt: 10 m/m 155°—156°. Eine große Reihe von Analysen ergab Zahlen, welche zwischen den Formeln C_{13} H_{18} O und C_{14} H_{20} O schwanken und mit denjenigen von Jackson und Menke[2]) übereinstimmen. Sie liegen näher an C_{14} H_{20} O. Was ist dieser Körper und welche Funktion hat in ihm das Sauerstoffatom? Jackson und Menke, die ersten Bearbeiter dieses Produktes, glaubten einen Alkohol vor sich zu haben, aber alle unsere Bemühungen, die Alkoholnatur dieses Körpers beweisen zu können, blieben gänzlich erfolglos: Chlorierung, Esterbildung, Einwirkung von Diazomethan und Phenylisocyanat. Schlußfolgerung: der Körper ist sicher kein Alkohol.

Es gelang in kleinen Mengen ein kristallisierendes Oxim aus der Substanz, die wir kurzweg als Curcuma-Öl bezeichnen wollen, darzustellen, doch gelang es nur in einigen wenigen Fällen, meistens wurde ein dickes, undestillierbares Öl erhalten, mit dem nichts anzufangen war. Es ließ sich in keiner Weise spalten, war also sicher kein Oxim (vielleicht ein Isoxazol-

[1]) Helv. 7 654 (1924).

[2]) Am. [4.] 77, 368 (1882), — 1883, 215 — 1892, 280.

derivat). Die Analysen des kristallisierenden Körpers stimmen nicht auf ein Oxim, das sich von $C_{14}\ H_{20}\ O$ ableitet.

Vielleicht das wichtigste Resultat der Arbeit sehen wir in der Tatsache, daß das Curcuma-Öl glatt mit Grignard-Salzen reagiert. Mit Aethylmagnesiumbromid z. B. entstand ein fast sauerstoffreier Körper, der über Natrium destilliert einen Kohlenwasserstoff lieferte, dessen Analysen befriedigend auf die Formel $C_{16}\ H_{24}$ stimmen, das sagt, daß hier zuerst ein tertiärer Alkohol entstand, der spontan Wasser abspaltete:

$$C_{14}\ H_{20}\ O \xrightarrow{+\ C_2\ H_6} C_{16}\ H_{26}\ O \xrightarrow{-H_2\ O} C_{16}\ H_{24}$$

Unsere Hoffnung, durch Oxydation dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu brauchbaren Abbauprodukten zu gelangen, schlug leider fehl. Die Ozonisation gab gar kein Resultat, vorsichtige Oxydationen in der Kälte mit Kaliumpermanganat und Soda lieferten keine Säure, sondern undestillierbares, dickes Öl, vielleicht ein Glykol? Curcuma-Öl selbst lieferte mit Chromsäure oxydiert ein Produkt von höherem Siedepunkt: 10 m/m 165°—175°, vielleicht ein Keton oder Aldehyd, jedenfalls keine Säure. Es wäre wohl möglich gewesen, auf diesem Wege noch ein Resultat zu erhalten, leider war unser Ausgangsmaterial aufgebraucht, da wir diese Versuche erst am Schlusse der vorliegenden Arbeit anstellten.

Eine zweite wichtige Reaktion des Curcuma-Öles bildet seine katalytische Hydrierung. Es nimmt ungemein rasch ein H_2 auf, dann zeigt die Kurve einen deutlichen Knickpunkt, und nun wird langsamer ein zweites Molekül H_2 aufgenommen, besonders gut, wenn ein großer Überschuß Nickelkatalysator angewendet wurde. Das neue Hydrierungsprodukt, dessen Analysen am besten auf $C_{14}\ H_{24}\ O$ stimmen, ist sauerstoffhaltig, nicht über Natrium destillierbar und gegen Kaliumpermanganat beständig. Auch durch Kochen mit Alkali wird es nicht verändert. Ist dieser Körper ein Alkohol ? Trotz vielfachen Bemühungen gelang es nicht, einen Ester darzustellen, weder einen Acetyl- noch Benzoyl-, noch p-Nitrobenzoylester.

Bromwasserstoff wirkte in der Wärme ein, es entstand aber kein einheitliches Produkt. Verhältnismäßig gut reagiert

Phosphorpentachlorid. Die Analysen des Chlorderivates stimmen ungefähr auf die Formel C_{14} H_{21} Cl. Bei den Versuchen, durch Abspaltung von HCl zu einem halogenfreien Kohlenwasserstoff zu gelangen, erhielten wir nach dem Destillieren über Natrium einen fast reinen Kohlenwasserstoff (99,65 %). Die Ausbeuten waren sehr schlecht. Für Oxydationsversuche konnte er deshalb nicht verwendet werden. Wenn das Hydrierungsprodukt ein sekundärer oder tertiärer Alkohol wäre, dann müßte man daraus Wasser abspalten können, dies gelang aber nicht. Die optische Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens stimmte für Curcuma-Öl befriedigend auf eine Formel, welche neben den drei Doppelbindungen des Phenylrestes eine Doppelbindung, konjugiert mit der C=O-Gruppe, enthält. Ziemlich starke Exaltation. Einen sicheren Entscheid erlaubt auch diese Untersuchung nicht.

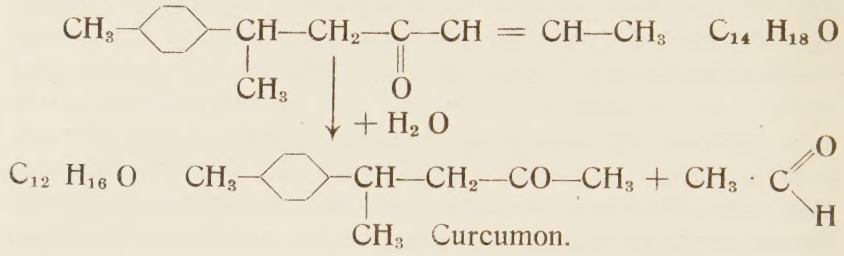
Das Ziel der Arbeit: die Aufklärung über die Konstitution des Hauptbestandteiles des Curcuma-Öles, der durch Kochen mit Natronlauge Curcumon liefert, ist noch nicht erreicht worden, die Funktion des Sauerstoffatomes ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Sehr wahrscheinlich liegt ein ungesättigtes Keton vor. Dafür sprechen folgende Gründe:

1. Die rapide Aufnahme von einem Molekül H_2, die langsamere eines zweiten. Aber die Natur des Hydrierungsproduktes ist noch nicht sicher ermittelt, wahrscheinlich ist es kein Alkohol.

2. Die leichte Addition von Aethylmagnesiumbromid. Zweifellos entsteht hier ein tertiärer Alkohol, der spontan Wasser verliert und einen sauerstoffreien Kohlenwasserstoff liefert. Der letztere müßte zwei Doppelbindungen enthalten, wenn das ursprüngliche Keton eine Doppelbindung besitzt. Leider konnten auch von diesem Kohlenwasserstoff keine faßbaren Oxydationsprodukte erhalten werden, welche Aufschluß über seine Konstitution gegeben hätten.

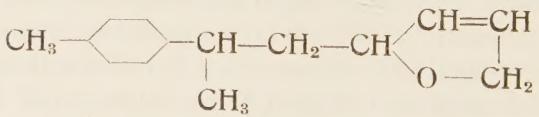
Hydroxylamin wirkt auf Curcuma-Öl ein. In kleiner Menge konnte ein kristallisierendes Oxim erhalten werden. Hauptprodukt der Reaktion aber ist ein dickes Öl, mit dem nichts angefangen werden konnte. Es sei noch hinzugefügt, daß Semicarbazid und Phenylhydrazin nicht reagierten.

Die große Schwierigkeit, gegen die wir nicht mit Erfolg ankämpfen konnten, ist darin zu suchen, daß es bis jetzt trotz aller Spezialapparate ganz unmöglich war, aus dem Curcuma-Öl eine vollkommen einheitliche Substanz zu isolieren. Es liegen in ihm offenbar vorläufig untrennbare (vielleicht stereoisomere) Gemische vor. Eine Formel mit einer Doppelbindung:

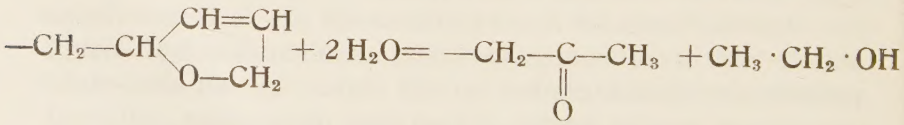


die wir lange Zeit als Arbeitshypothese verwendeten — denn durch Hydrolyse wäre hier die Bildung des Curcumons unschwierig zu erklären — hatte immer zwei H weniger, als die analytisch gefundene Zahl, und doch ist eine Doppelbindung sicher vorhanden. Dafür spricht die Bromtitration, das Verhalten gegenüber Kaliumpermanganat und die Hydrierung. Nimmt dieser Körper bei der katalytischen Hydrierung $2\,H_2$ auf, dann muß aus ihm die Formel $C_{14}\ H_{22}\ O$ entstehen. Die Analysenzahlen liegen zwischen dieser Formel und $C_{14}\ H_{24}\ O$. Das alles spricht deutlich für das Vorhandensein eines ungesättigten Körpers.

Längere Zeit dachten wir an ein Dihydrofuranderivat:

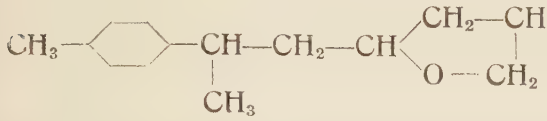


das bei der Hydrolyse mit Wasser gespalten würde in:



aber das ist wenig wahrscheinlich, auch hat der Körper die

Formel C_{14} H_{18} O. Ferner nehmen Furanderivate bei Gegenwart von Ni kein H_2 auf. Ein Körper aber von der Formel:



mit C_{14} H_{20} O

müßte über Natrium destillierbar sein und dürfte keinen Wasserstoff aufnehmen.

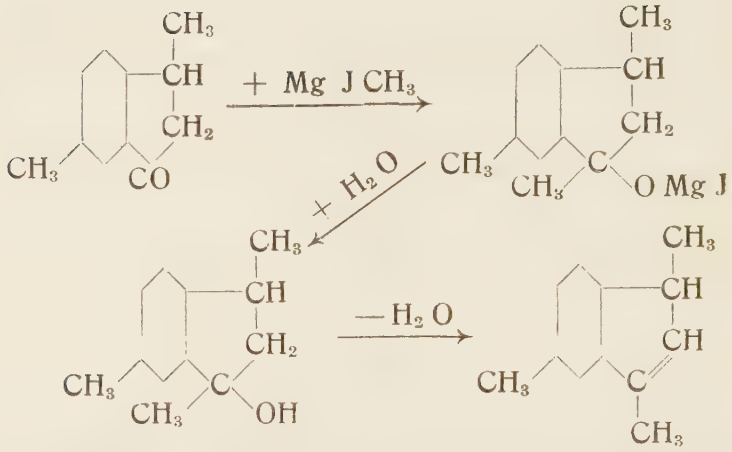
Sesquiterpen.

In sehr kleiner Menge, weshalb er bisher auch noch nicht aufgefunden worden ist, befindet sich im Curcuma-Öl ein Kohlenwasserstoff von konstantem Siedepunkt: 10 m/m 124° — 126°. Nach genauen Analysen liegt hier ein Sesquiterpen von der Formel C_{15} H_{24} vor, bicyclisch, mit zwei Doppelbindungen. Darauf stimmt auch sehr gut die Bestimmung der Refraktion, nach der eine Konjugation von zwei Doppelbindungen vorliegt. Ebenso bewies dies die Bromtitration sehr genau. Leider gelang es nicht, feste Additionsprodukte damit zu erhalten. Die sehr kleine Menge des vorhandenen Materials (ca. 12 gr) erlaubte leider nicht, die Identifizierung mit einem der bekannten Sesquiterpene.

Über das 3, Methyl-γ-methyl-α-hydrindon.

Es bestand früher eine Zeitlang bei uns die Ansicht, der Hauptbestandteil des Curcuma-Öles könne sich von einem Hydrindenring ableiten.

Ich stellte aus dem Chlorid der p-Methyl-β-methyl-hydrozimtsäure und Aluminiumchlorid in guter Ausbeute das 3, Methyl-γ-methyl-α-hydrindon dar. Durch Anlagerung von Magnesiummethyljodid erwartete ich zu einem sekundären Alkohol zu gelangen, der eventuell in seinem Verhalten gewisse Analogien mit dem Curcuma-Öl hätte aufweisen können. Allein der Alkohol spaltete spontan Wasser ab und lieferte einen Kohlenwasserstoff:



Allerdings habe ich den Kohlenwasserstoff nie ganz rein erhalten. Er enthielt vermutlich noch Spuren des Alkohols. Zweifellos wäre der Kohlenwasserstoff durch Behandeln mit wasserabspaltenden Mitteln rein zu erhalten gewesen, doch wurde die Arbeit nicht weiter verfolgt, da, wie wir jetzt wissen, im Curcuma-Öl ein solcher Körper sicher nicht vorliegen kann.

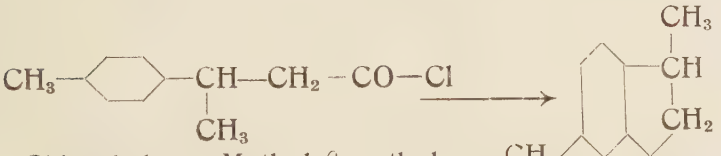
II.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Chlorids der p-Methyl-β-methyl-hydrozimtsäure.

Ich folgte bei der Darstellung dieses Chlorids den Angaben von H. Rupe und Fr. Wiederkehr[1]).

2. Synthese des 3, Methyl-γ-methyl-α-hydrindons.



Chlorid der p-Methyl-β-methyl-hydrozimtsäure.

3, Methyl-γ-methyl-α-hydrindon.

a) Zum Gemisch von 62,5 gr getrocknetem und frisch destilliertem Schwefel-Kohlenstoff und 6,2 gr frisch dargestelltem Aluminium-Chlorid wurden 25 gr Säurechlorid, 9 m/m 125°, tropfenweise zugegeben. Nach einiger Zeit trat heftige Reaktion ein, welche Kühlung mit Wasser erforderte, wobei sich stark Chlorwasserstoff entwickelte. Die Hauptreaktion war nach etwa 20 Minuten beendigt. Es wurde noch eine Stunde stehen gelassen, dann gelinde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkaltenlassen mit Eis zersetzt. Das am Ende der Reaktion dunkelrote Gemisch nahm dabei braune Farbe an. Es wurde einmal mit verdünnter HCl geschüttelt, dann trennte man die beiden Schichten. Die untere wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und über Nacht stehen gelassen, am anderen Tage wurde der Schwefelkohlenstoff abgedampft und der Rest im Vakuum destilliert. Nach zweimaligem Destillieren ging bei

[1]) Helv. 7 663 (1924).

11 m/m zwischen 140° und 170° ein hellgelbes Öl über, das in der Vorlage zu weißen Kristallen erstarrte. Aus Benzin umkristallisiert: Sm. P. 91°. Es wurde also p-Methyl-β-methyl-hydrozimtsäure zurückerhalten.

b) Da die Versuchsanordnung a) nicht zum Ziele führte, wurde diesmal verfahren wie folgt: Zu einem Gemisch von 20 gr Säurechlorid in 50 gr getrocknetem und frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff wurden portionenweise 5 gr Aluminiumchlorid zugegeben. Jedesmal heftige HCl-Entwicklung. Gemisch zuerst gelb, dann tiefrot. Nach Beendigung der Reaktion eine Stunde stehen gelassen, mit Eis zersetzt, mit wenig HCl geschüttelt, getrennt und über $CaCl_2$ getrocknet. Am andern Tag wurde der Schwefelkohlenstoff abgedampft und der Rest der Vakuum-Destillation unterworfen. Bei 10,5 m/m ging zwischen 120°—135° ein hellgelbes Öl über, das jedoch auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Das erhaltene Produkt roch jedoch intensiv nach unumgesetztem Säurechlorid. Es wurde deshalb eine Stunde mit Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt, mit Aether im Scheidetrichter ausschüttelt, getrennt und über Nacht über Magnesiumsulfat getrocknet. Am andern Tag wurde der Aether abgedampft und im Vakuum destilliert. Bei 10 m/m Druck ging zwischen 130° bis 145° ein leichtflüssiges, hellgelbes Produkt über, zwischen 145° und 155° nichts, dann bis 160° ein Nachlauf, der in der Vorlage zu Kristallen erstarrte. Diese ließen sich in Sodalösung auflösen, die Säure war durch verdünnte HCl wieder fällbar. Auch aus dem wässerigen Anteil, der vom Ausschütteln der aetherischen Lösung mit Soda herrührte, konnte eine ansehnliche Menge p-Methyl-β-methyl-hydrozimtsäure wieder zurückerhalten werden.

Ausbeute an Hydrindon, zweimal destilliert, 10 m/m 130° bis 145°: 3,6 gr = 22 %.

c) Die besten Ausbeuten gab folgende Versuchsanordnung: 1,5 Mol. resp. 29,4 gr frisch destilliertes Säurechlorid wurden mit 100 cm^3 getrocknetem und frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff versetzt und im Laufe einer Stunde unter zeitweiligem Kühlen mit 26,4 gr frisch dargestelltem Aluminium-

chlorid behandelt. Beim portionenweise Zugeben von Aluminiumchlorid fand jedesmal eine lebhafte Reaktion und heftige HCl-Entwicklung statt. Nachdem $^4/_5$ des anzuwendenden Aluminiumchlorides zugegeben waren, erlahmte die Reaktion und hörte dann ganz auf. Es wurde dann unter fortwährendem Kühlen mit Wasser noch 4 Stunden stehen gelassen, mit Eis zersetzt, im Scheidetrichter mit verdünnter HCl geschüttelt und von der oberen Schicht getrennt. Die untere Schwefelkohlenstoffschicht einmal mit $CaCl_2$ geschüttelt, abdekantiert und über frischen $CaCl_2$ über Nacht stehen gelassen. Braunrote Lösung. Am andern Tage wurde der Schwefelkohlenstoff abgedampft und das rückständige Produkt der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 11 m/m ging zwischen 133° und 135° die Hauptmenge eines fast farblosen Öles über.

Erhalten 22,0 gr = 92 %.

Das einmal destillierte Öl wurde in Aether gelöst, zweimal mit Kaliumbikarbonatlösung geschüttelt, getrennt, und über $CaCl_2$ getrocknet. Am andern Tage der Aether abgedampft und im Vakuum destilliert.

10 m/m 131,5°—132,5° 18 gr = 76 %.

Diese Versuchsanordnung hat sich in allen darauffolgenden Versuchen bestätigt und bewährt, wobei die Ausbeuten zwischen 65 % und 80 % variierten.

Nach mehrmaligem Destillieren wurde ein konstant siedender Körper erhalten:

Siedepunkt 10 m/m 132,5°
12 m/m 136,5°

I. 0,02046 gr
Substanz gaben 0,06181 gr CO_2 u. 0,01370 gr H_2O
II. 0,03776 gr
Substanz gaben 0,011449 gr CO_2 u. 0,02550 gr H_2O
III. 0,1865 gr
Substanz gaben 0,5640 gr CO_2 u. 0,1272 gr H_2O

I. C = 82,40 % H = 7,49 %
II. C = 82,72 % H = 7,54 %
III. C = 82,50 % H = 7,63 %

für C_{11} $H_{12}O$ ist berechnet:
C = 82,50 % H = 7,50 %

Phenylhydrazon des 3, Methyl-γ-methyl-α-hydrindons:

Zirka 1,0 gr Keton wurden mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin versetzt. Beim schwachen Erwärmen setzte eine Reaktion ein, die ziemlich lebhaft vor sich ging. Beim Stehenlassen schieden sich Kristalle ab. Es wurde mit verdünnter HCl versetzt und filtriert und dann der Niederschlag zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Es resultierten schöne gelbliche Nädelchen, die sich jedoch bald rosa bis rot färbten. Es wurde versucht, sie im Vakuum-Exsiccator zu trocknen. Es fand jedoch Zersetzung statt.

Semicarbazon des 3, Methyl-γ-methyl-α-hydrindons:

1,4 gr Semicarbazidchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst. Anderseits 2,0 gr Keton in möglichst wenig Alkohol, die beiden Lösungen zusammengegeben, mit Alkohol versetzt bis klare Lösung, dann mit 1,2 gr Kaliumacetat (äquivalente Menge) versetzt, auf dem Wasserbade etwas erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage mit etwas Wasser versetzt, filtriert und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Erhalten 2,6 gr = 96 % Sm. P. 227°.

Analysen des Semicarbazons:

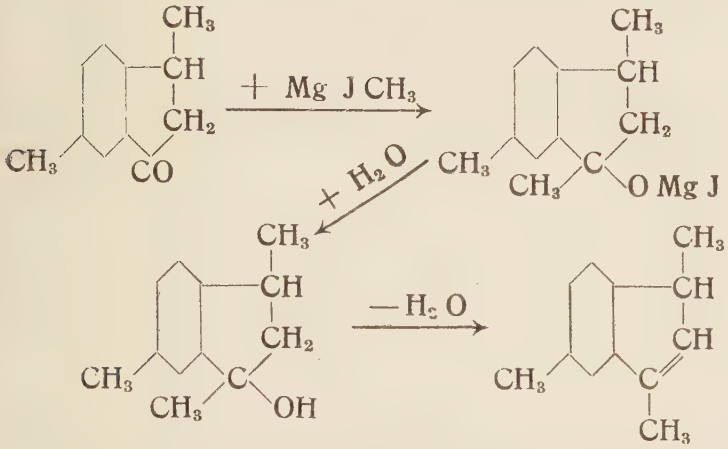
0,03151 gr Substanz
gaben 0,07694 gr CO_2 u. 0,02004 gr H_2O
C = 66,59 % H = 7,10 %

0,0786 gr Substanz
gaben 13,40 cm^3 N_2 b = 732 m/m t = 12°
N = 19,39 %

0,04871 gr Substanz
gaben 0,825 cm^3 N_2 b = 739 m/m t = 20,0°
N = 19,19 %

Für C_{12} H_{15} ON_3 ist berechnet:
C = 66,36 % H = 6,91 % N = 19,35 %

3. Synthese des 3, Methyl-α, γ-dimethyl-α-hydrindols.



Zuerst wurde aus 2 gr Magnesium (1,5 ber.), 12 gr Jodmethyl (8 9 gr berechnet) und 12 gr Aether absolut, das Grignard-Salz gebildet. Nach dem Erlahmen der heftigen Reaktion noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt, in einer Kältemischung abgekühlt und das Keton, in absolutem Aether gelöst, tropfenweise zugegeben. Man konnte bei jedem Tropfen eine Reaktion bemerken, die sich durch leichtes Aufwallen der Flüssigkeit bemerkbar machte. Gegen Ende des im Tropftrichter befindlichen Keton-Aethergemisches wurde das Reaktionsprodukt hellgrau und fest. Man ließ dann das Ganze bei Zimmertemperatur noch eine Stunde lang stehen, darauf gab man das Reaktionsprodukt vorsichtig zu einem Gemisch von 5 gr Ammoniumchlorid und Eis, um es zu zersetzen. Im Scheidetrichter wurde dann noch etwas Aether zugegeben, getrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Am andern Tage wurde der Aether abgedampft und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Erhalten: 10 gr rohes Produkt.

Vakuumdestillation I. Druck: 11,5 m/m

Ölbad	150°	Innen-Temperatur 117°
	155°	118°
	160°	117°
	164°	103°
bis	240°	bis 128° wenig gelbes Öl.

Im Kolben zäher, brauner Rückstand.

Vakuumdestillation II. Druck: 11,5 m/m
Hauptmenge 94° bis 101°. Erhalten: 5 gr.

b) Ich stellte zuerst das Grignard-Salz aus 1 gr Magnesium, 6 gr Jodmethyl und 6 gr Na-trockenem Aether dar und gab es tropfenweise zur Lösung von 5 gr Keton in Aether, ohne zu kühlen. Es trat heftige Reaktion ein. Bei jedem Tropfen bildeten sich gelbe Schlieren. Ich ließ das Ganze über Nacht stehen, zersetzte am andern Tage mit Eis, gab im Scheidetrichter etwas Ammoniumchloridlösung zu, trennte die beiden Schichten, schüttelte 2mal mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Am andern Tage wurde der Aether abgedampft. Zurück blieb ein trübes gelbes Öl, die Trübung rührte offenbar von Wasserabspaltungen her.

Vakuumdestillation: Bei 10 m/m ging bis 100° die gesamte Menge über.

10 m/m 100° konstant als Analyse.

0,03159 gr Substanz
gaben 0,10358 gr CO_2 u. 0,02893 gr H_2O
C = 89,45 % H = 10,25 %.

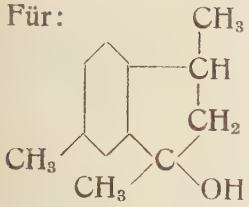
c) Zuerst Grignard-Salzbildung aus 2 gr Magnesium, 12 gr Jodmethyl und 12 gr Na-trockenem Aether. Nach dem Erlahmen der sehr heftigen Reaktion erwärmte ich noch etwas auf dem Wasserbade und kühlte in einer Kältemischung. Darauf wurde das Ketonaethergemisch langsam zutropfen gelassen, heftige Reaktion, gelbe Schlieren. Nach drei Stunden war das Ganze zu einer hellgelben, festen Masse zusammengebackt. Darauf wurde mit eisgekühlter Ammoniumchloridlösung zersetzt, im Scheidetrichter getrennt, zweimal mit Eiswasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Am nächsten Tage wurde der Aether abgedampft. Wie bei den vorigen Versuchen, so war bei dieser Vakuumdestillation besonders deutlich eine Kondensation von Wasser im Vorstoß zu beobachten. Nach mehrmaligem Fraktionieren konstante Fraktion:

Sd. P. 12 m/m 112°.

Analyse:

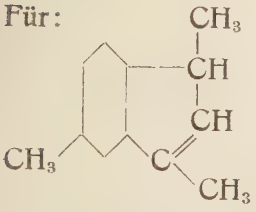
0,04963 gr Substanz 0,16023 gr CO_2 0,04025 gr H_2O
C = 88,07 % H = 9,07 %

Für:



$C_{12}\ H_{16}\ O$: ist berechnet C = 81,82 %
H = 9,09 %

Für:



$C_{12}\ H_{14}$: ist berechnet C = 91,14 %
H = 8,86 %

Obwohl die Analysen auf den dem Alkohol entsprechenden Kohlenwasserstoff nicht genau stimmen, so weichen sie hingegen von den Werten der ersteren Formel ganz beträchtlich ab.

Es hat sich im Verlaufe der 8 Versuche zur Darstellung des Alkohols aus dem 3, Methyl-γ-methyl-α-hydrindon gezeigt, daß der Alkohol sich wohl intermediär gebildet haben mag, aber trotz allen Vorsichtsmaßregeln die Wasserabspaltung nicht zu verhindern war, wie die Kondensation von Wasser im Vorstoß zeigte; und immer ein niedrig siedender Kohlenwasserstoff erhalten wurde, dessen C und H Werte mit den berechneten, einigermaßen übereinstimmen.

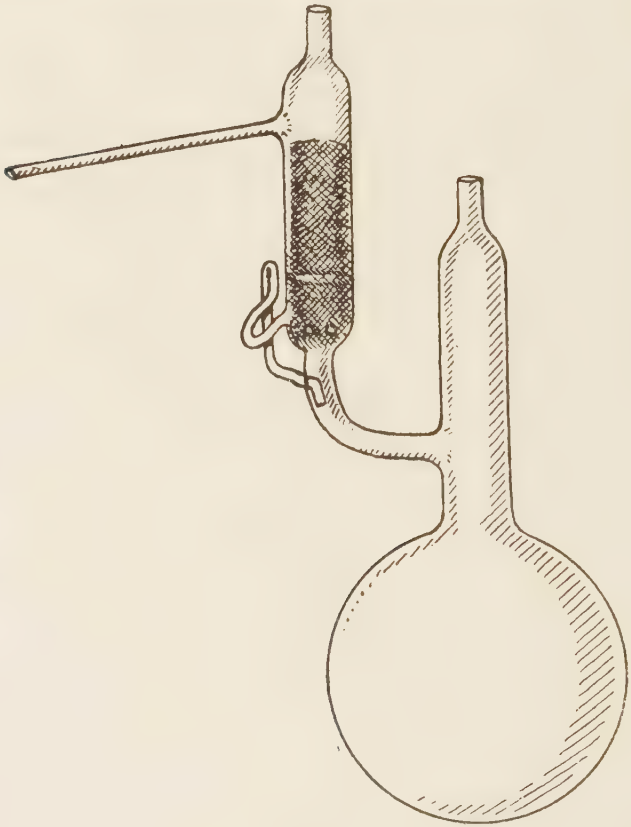
Da im weiteren Verlaufe der vorliegenden Arbeit eine Identität dieses Alkohols mit dem im Curcuma-Öl vorkommenden Körper, aus dem durch Alkalispaltung das Curcumon entsteht, als ausgeschlossen erkannt wurde, so verzichteten wir darauf, weitere Versuche zur Reindarstellung dieses Körpers anzustellen.

Über Curcuma-Öl.

Zur Reinigung des uns von H. Schimmel in Leipzig-Miltitz gelieferten Roh-Öles verfolgte ich den gleichen Weg wie H. Rupe und E. Luksch[1]).

Ich erwärmte 300 gr Roh-Öl mit 600 cm^3 5 % Natronlauge 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, ließ erkalten, trennte im Scheidetrichter die untere alkalische Lösung von dem oben schwimmenden Öl, schüttelte beide zweimal mit Aether gut aus, gab die ätherischen Lösungen zusammen, schüttelte zweimal mit verdünnter Phosphorsäure. einmal mit Wasser, und trocknete mit Magnesiumsulfat. Ich ließ das Ganze über Nacht stehen, dstillierte am nächsten Tage vom Aether ab, wobei ein hellgelbes Öl resultierte. Dieses wurde im speziell hergestellten Claisenkolben — siehe Zeichnung — der Vakuumdestillation unterworfen.

[1]) E. Luksch, Inaugural-Dissertation, Wien 1906.



Vakuumdestillation: Druck: 12 m/m.

Bei Erwärmen mit Alkali gingen 14,3 % in Lösung

Fraktion	I	50°— 70°	3,7 %
„	II	110°—130°	1,4 %
„	III	132°—136°	1,2 %
„	IV	136°—152°	11,2 %
„	V	152°—160°	59,0 %
	Rückstand	über 160°	8,5 %

Fraktion V wurde einer zweiten Destillation unterworfen. Es ging bei 10 m/m die Hauptmenge zwischen 154°—156° über. Die Ausbeute an einigermaßen konstant siedendem Öl schwankt zwischen 35 und 40 %. Um analysenreines Material zu erhalten, wurde noch dreimal destilliert. Ich erhielt einen Körper vom

Siedepunkt 10 m/m 155°—156°.

Ich destillierte die Fraktion 12 m/m 154°—159° im Hochvakuum und erhielt einen Körper vom

Siedepunkt 0,001 m/m 125°—127°.

Destillierte man dieses Produkt nochmals, so erhielt man, wie bei der Destillation im gewöhnlichen Vakuum, immer etwas niedriger und höher siedende Anteile.

Analysen: Körper 10 m/m 155°

0.03313 gr Substanz gaben 0,09995 gr CO_2 u. 0,02928 gr H_2O
C = 82,30 % H = 9,82 %

0.04067 gr Substanz gaben 0,12280 gr CO_2 u. 0,03583 gr H_2O
C = 82,38 % H = 9,85 %

0.04111 gr Substanz gaben 0,12415 gr CO_2 u. 0,03582 gr H_2O
C = 83,35 % H = 9,75 %

Körper 0,001 m/m 126°

0.04216 gr Substanz gaben 0,12754 gr CO_2 u. 0,03692 gr H_2O
C = 82,50 % H = 9,80 %

Im ganzen wurden 2000 gr Roh-Öl verarbeitet, immer je 300 gr zusammen. Es wurde dabei jedesmal eine kleine Menge 5mal destilliert und analysiert. Dabei wurden immer die gleichen Werte erhalten.

Mittelwert von 10 Analysen: C = 82,30 %, H = 9,82 %.

Diese Werte stimmen mit denjenigen von Jackson und Warren[1]) ziemlich genau überein. Sie fanden im Mittel

	C = 82,31 %	H = 9,66 %
C. Oesterlin[2])	C = 82,86 %	H = 9,61 %
E. Luksch[2])	C = 82,83 %	H = 9,97 %

Berechnet für:

C_{13} H_{18} O	C = 82,10 %	H = 9,47 %
C_{14} H_{20} O	C = 82,35 %	H = 9,88 %

a) Prüfung auf Keton.

Mit den Fraktionen

1. 11,5 m/m 115°—145°, in der das Curcumon vorkommen müßte, und
2. 11,5 m/m 145°—156°, Hauptanteile des Curcuma-Öles, wurde versucht ein Semicarbazon und Phenylhydrazon darzustellen, jedoch ohne Erfolg.

b) Titration mit Brom.

Wie schon Jackson und Menke[3]) festgestellt hatten, addiert Curcuma-Öl Brom. Ich wiederholte diese Versuche, indem ich je 1 gr Curcuma-Öl in 20 cm^3 Chloroform gelöst unter Eiskühlung mit einer Lösung, in der in 1 cm^3 Chloroform 0,157 gr Brom gelöst waren, titrierte. Bei sechs Versuchen wurden im Mittel 65 % der für eine Doppelbindung berechneten Menge Brom verschluckt. Als Umschlagspunkt wurde der Moment angenommen, in dem Jodkaliumstärkepapier zum ersten Male reagierte. Wenn man jedoch nach einiger Zeit wieder prüfte, war keine Blaufärbung mehr zu erhalten. Man konnte wieder Brom-Chloroformlösung zutropfen lassen, es trat wieder Blaufärbung ein, und verschwand wieder. Dies konnte fortgesetzt werden, bis das doppelte Volumen Bromchloroformlösung verbraucht war. Auf alle Fälle wurde durch diese Versuche festgestellt, daß im Curcuma-Öl ein Körper mit mindestens einer Doppelbindung steckt. Dies steht allerdings im Widerspruch mit der aus unsern Analysenwerten errechneten Bruttoformel: C_{14} H_{20} O.

[1]) Am. 18, 111.
[2]) E. Luksch, Inaugural-Dissertation, Wien 1906.
[3]) Am. [4], 368—374 (1882).

c) Chlorid aus dem Curcuma-Öl.

Jakson und Menke[1]) versuchten ein Chlorid darzustellen, indem sie Curcuma-Öl im Bombenrohre 4 Stunden lang mit wässeriger HCl auf 150° erwärmten. Sie fanden für

$$Cl = 12{,}21\ \%$$

nach ihrer damaligen Formel $C_{19}\ H_{27}\ Cl$ war berechnet

$$Cl = 12{,}22\ \%.$$

1. Ich versuchte ein Chlorid mittels Thionylchlorid darzustellen, indem ich 15 gr Thionylchlorid zu einer Lösung von 10 gr Curcuma-Öl in 30 cm^3 Na-trockenem Aether zutropfen ließ. Es fand jedoch keine Reaktion statt. Das Gemisch färbte sich lediglich rot.

2. Der gleiche Versuch wurde angestellt, indem ich das Curcuma-Öl in Na-trockenem Benzol löste. Auch hier fand keine sichtbare Reaktion statt.

Beide Lösungen wurden dann noch über Nacht stehen gelassen, am andern Tage mit Eis zersetzt, mit Natriumbikarbonatlösung geschüttelt, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem der Aether, resp. das Benzol abdestilliert war, wurden die zurückbleibenden Öle zusammen der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 11 m/m Druck ging zwischen 150°—160° wenig braunes, äußerst schlecht riechendes Öl über. Die große Hauptmenge war jedoch schwarzer, schmieriger Rückstand.

3. Auch die Einwirkung von PCl_5 auf Curcuma-Öl wurde nochmals wiederholt. Es resultierte ein dunkelbraunes Öl, das sich nicht unzersetzt destillieren ließ.

d) Acetylester. — Curcuma-Öl.

Jackson und Menke[1]) geben als weiteren Beweis für das Vorhandensein einer OH-Gruppe im Curcuma-Öl einen Isobutylester an. Ich versuchte einen Acetylester darzustellen. Ich löste 10 gr Curcuma-Öl — 11 m/m 154°—158° in 6 gr zweimal über KOH destilliertem Pyridin, und gab mittels Tropftrichter 6 gr Acetylchlorid zu. Sofort fiel ein weißer Niederschlag aus. Schwach exotherme Reaktion. Nachdem

[1]) Am. [4], 368—374 (1882).

alles Acetylchlorid zugegeben war, wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann erkalten gelassen, mit Eis zersetzt, mit Aether gut ausgeschüttelt, zweimal mit Sodalösung gewaschen und über Nacht über Magnesiumsulfat getrocknet. Am andern Tage wurde der Aether abdestilliert. Nach dreimaligem Destillieren resultierte ein gelbes Öl, das bei 11 m/m Druck zwischen 152° und 160° überging. Eine große Menge blieb im Kolben als brauner verharzter Rückstand.

Analyse:

0,03887 gr Substanz gaben 0,11215 gr CO_2 u. 0,03538 gr H_2O

C = 78,71 % H = 10,18 %

für $C_{16}H_{22}O_2$ wäre berechnet: C = 78,04 % H = 8,94 %

Verseifung:

Je 2 gr Ester wurden mit 4 cm^3 methylalkoholischem Kali (1 cm^3 = 0,228 gr KOH) 2 Stunden erwärmt. Nach dem Erkaltenlassen wurde mit verdünnter Salzsäure vom Titer 0,9597 titriert.

1 cm^3 Lauge entspricht 4,30 cm^3 HCl.

Titration: I. 16,9 cm^3 II. 17,08 cm^3.

4 cm^3 Lauge entsprechen 17,20 cm^3 HCl, d. h. es wurde keine Lauge zur Verseifung verbraucht.

e) Methylaether. — Curcuma-Öl.

Ich versuchte mittels Diazomethan einen Methyläther darzustellen. 10 gr Curcuma-Öl (11 m/m 152°—158°) wurden mit einer Lösung von ca. 2,5 gr Diazomethan, frisch dargestellt, in 75 cm^3 absoluten Aether versetzt. Es wurde weder N_2-Entwicklung noch Entfärbung wahrgenommen. Der Aether bei vermindertem Druck abdestilliert, das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Nach dreimaligem Destillieren wurde ein Öl erhalten, das bei 11 m/m Druck zwischen 152°—155° überging. Unverändertes Curcuma-Öl.

f) Phenylurethan. — Curcuma-Öl.

2 gr Curcuma-Öl (11 m/m 152°—158°) und 1,2 gr Phenylisocyanat wurden im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erwärmt. Es fand keine Reaktion statt. Beim Destil-

lieren im Vakuum ging bei 11 m/m bis 50° zuerst Phenylisocyanat über, und dann zwischen 150°—155° unverändertes Curcuma-Öl.

g) Hydrobromid. — Curcuma-Öl.

Mehrere Versuche HBr anzulagern waren ebenfalls erfolglos.

h) Oxim. — Curcuma-Öl.

1. 1 gr Curcuma-Öl (0,001 m/m 125°—127°) und 0,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat wurden in Alkohol gelöst, mit Soda neutralisiert, auf dem Wasserbade etwas erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Als ich am nächsten Tage Wasser zugab, sank das Öl unerwarteterweise unter. Bei weiterem Zugeben von Wasser backte das Ganze zu einer festen Masse zusammen. Ich kristallisierte aus Alkohol um und erhielt schöne weiße Kristalle vom Sm. P. 97°.

2. 5 gr Curcuma-Öl (0,001 m/m 125°—127°) in Alkohol gelöst und mit 2,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Verfahren wie obenstehend. Erhalten, einmal umkristallisiert 1,8 gr = 36 %, Sm. P. 110°.

3. 20 gr Curcuma-Öl (11 m/m 153°—158°) wurden in wenig Alkohol gelöst. Anderseits 10 gr Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser gelöst, die beiden Lösungen zusammengegeben und mit Soda neutralisiert, dann noch Alkohol zugegeben bis glatte Lösung, auf dem Wasserbade ca. 2 Stunden erwärmt, und 2 Tage stehen gelassen. Es bildeten sich drei Schichten: eine obere: alkoholische, darunter eine mittlere: festes Produkt, und eine untere: wässerige Lösung. Mit Wasser versetzt, getrennt und filtriert.

Nach viermaligem Umkristallisieren Sm. P. 110°.

4. 20 gr Curcuma-Öl (11 m/m 153°—158°).
   10 gr Hydroxylaminchlorhydrat.

Verfahren wie sub 3. Der Unterschied bestand lediglich darin, daß ich nicht nur 2 Tage, sondern 3 Monate lang stehen ließ. Nach Zugabe von Wasser sank das Öl unter und war am nächsten Tag zu Klumpen zusammengebackt. Ich filtrierte davon ab und rührte auf dem Filter mit Aether

durch, wobei die öligen Bestandteile in Lösung gingen, und die in Aether schwer löslichen Kristalle auf dem Filter zurückblieben. Erhalten: Kristalle 2,6 gr = 13 % Sm. P. 106°.

Dreimal aus Alkohol umkristallisiert: 2,2 gr = 10 % Sm. P. 111°.

Das ätherische Filtrat wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, und dann der Aether abdestilliert.

Erhalten: 15 gr gelbes, sehr dickflüssiges Öl = 67 %.

Dasselbe wurde in der Kälte 2 Tage stehen gelassen, wobei das Ganze erstarrte. Mit Petroläther unter Eiskühlung verrieben und abgenutscht. Erhalten: 2,0 gr. Sm. P. 107°. Zweimal aus Alkohol umkristallisiert: weiße Kristalle, Sm. 110°.

5. Der Versuch, das Oxim in größerer Menge darzustellen, schlug leider fehl. Ich bekam wohl wieder ein zähflüssiges Öl, das aber weder erstarrte noch sich unzersetzt destillieren ließ. Alle Versuche, durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien das Oxim zu spalten, waren erfolglos. Auch konnte kein Keton, resp. das Ausgangsmaterial, regeneriert werden. Eine Probe, die ich monatelang stehen ließ, war auch auf diesem Wege nicht zum Kristallisieren zu bringen. Bei diesem Versuch ging mir 100 gr des kostbaren Materials verloren.

Es scheint, daß sich das Oxim nur mit vielmal destilliertem und äußerst reinem Produkt bildet. Am besten ging es mit dem im Hochvakuum destillierten Öl. Aber auch mit diesem waren die Ausbeuten äußerst schlecht.

Trotzdem versuchte ich, das Oxim auf andere Weise darzustellen:

6. 5 gr Curcuma-Öl in 5 gr Pyridin gelöst wurden mit 2,5 gr fein gepulvertem Hydroxylaminchlorhydrat erwärmt: kein festes Oxim.

7. Auch der Versuch, ein Oxim mit Natriumäthylat und Hydroxylaminchlorhydrat darzustellen, blieb erfolglos.

Das reinste Produkt hatte einen

Schmelzpunkt von 111°.

Analysen: Oxim — Curcuma-Öl.

Sm. P. 110°

t = 11° b = 746 m/m v = 8,0 cm^3 Substanz = 0,1480 gr
N = 6,29 %.

Sm. P. 111°

t = 12° b = 750 m/m v = 12,5 cm^3 Substanz = 0,2413 gr
N = 6,04 %.

Sm. P. 111°

t = 15° b = 725 m/m v = 0,382 cm^3 Substanz = 6,91 mgr
N = 6,14 %.

Sm. P. 111°

t = 17° b = 725 m/m v = 0.38 cm^3 Substanz = 7,235 mgr
N = 5,89 %.

Sm. P. 110°

Substanz: 0,1846 gr; CO_2: 0,4904 gr; H_2O: 0,1498 gr
C = 72,45 % H = 9,08 %

Substanz: 0,1017 gr; CO_2: 0,2698 gr; H_2O: 0,0846 gr
C = 72,35 % H = 9,30 %

Substanz: 21,285 mgr; CO_2: 56,090 mgr; H_2O: 17,785 mgr
C = 72,04 % H = 9,35 %

Sm. P. 111°

Substanz: 20,505 mgr; CO_2: 54,075 mgr; H_2O: 16,975 mgr
C = 71,92 % H = 9,26 %

Berechnet für: C_{13} H_{19} ON : C = 76,10 H = 9,34 N = 6,83 %
C_{14} H_{21} ON : C = 76,71 H = 9,66 N = 6,39 %

i) Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Curcuma-Öl.

1. Zuerst wurde aus 7,5 gr Aethylbromid, 2 gr Magnesium und 10 gr Na-trockenem Aether das Grignard-Salz gebildet. Nach dem Erlahmen der sehr heftigen Reaktion wurde noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt, erkalten gelassen und das Öl portionenweise zugegeben. Jedesmal starke Reaktion, Aufwallen, Sieden des Aethers. Diese Reaktion hielt an, bis der letzte Tropfen Öl zugegeben war. Das Ganze wurde dann über Nacht stehen gelassen und am andern Tage mit eisgekühlter Ammoniumchloridlösung versetzt. Es wurde einmal mit verdünnter HCl und einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Erhalten: roh 10 gr hellgelbes Öl.

Vakuumdestillation: Druck 10 m/m
Hauptmenge 147°—153°, 7 gr.
Ein zweites Mal destilliert: Druck 10 m/m
Hauptmenge 144°—146°, 5 gr.

2. Zuerst wurde das Grignard-Salz aus 15 gr Aethylbromid, 4 gr Magnesium und 30 gr Aether dargestellt. Das Ganze in Kältemischung abgekühlt und tropfenweise zu der Lösung von 10 gr Curcuma-Öl in 10 gr Aether zugegeben. Über Nacht ließ ich stehen und zersetzte am nächsten Tage mit eisgekühlter Ammoniumchloridlösung. Nachdem ich noch etwas Aether zugegeben hatte, schüttelte ich einmal mit sehr verdünnter, eisgekühlter HCl, einmal mit Wassr und trocknete über Magnesiumsulfat. Hierauf destillierte ich den Aether ab:
Vakuumdestillation: I. 10 m/m 140°—146°.
Vakuumdestillation: II. 10 m/m 140°—142°.

3. Aus 45 gr Bromaethyl, 12 gr Magnesium und 100 gr Na-trockenem Aether stellte ich wie bei den vorhergehenden Versuchen das Grignard-Salz dar. Nach dem Erlahmen der Reaktion erwärmte ich noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, kühlte mit Eis, und unter gutem Kühlen und Rühren ließ ich langsam 30 gr Curcuma-Öl zutropfen. Immer starke Reaktion. Am Schlusse derselben erwärmte ich unter Rühren noch etwas mit kleiner Flamme und ließ über Nacht stehen. Am andern Tage zersetzte ich mit eisgekühlter Ammoniumchloridlösung, schüttelte einmal mit sehr verdünnter, eisgekühlter HCl, und trocknete die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat. Aether abdestilliert. Erhalten: 27,0 gr.
Vakuumdestillation: I.
Hauptmenge 10 m/m 143°—147° 23 gr.
Vakuumdestillation: II.
Hauptmenge 10 m/m 141°—145° 18 gr.

4. 60 gr Curcuma-Öl, 70 gr Bromaethyl, 14 gr Magnesium, 70 gr Na-trockener Aether. Verfahren wie sub 3.
Erhalten: Rohprodukt 58 gr.
Vakuumdestillation:
Hauptmenge 10 m/m 137°—142° 40 gr.

Die Produkte von Versuch 1 bis 4 wurden dann zusammen noch dreimal vakuumdestilliert. Es resultierte ein gelbliches, leichtflüssiges, in Alkohol und Aether leichtlösliches Öl.

Siedepunkt 10 m/m 141,5°—142,5°.

Analysen: Sd. P. 10 m/m 141,5°.

Substanz: 0,1456 gr; CO_2 : 0,4726 gr; H_2O : 0,1462 gr
C = 88,53 % H = 11,24 %

Substanz: 0,1952 gr; CO_2 : 0,6324 gr; H_2O : 0,1940 gr
C = 88,36 % H = 11,12 %

Substanz: 21,090 mgr; CO_2 : 68,235 mgr; H_2O : 21,215 mgr
C = 88,24 % H = 11,25 %

Da bei der Grignardreaktion sich der entsprechende tertiäre Alkohol wohl intermediär gebildet haben mag, aber nicht ohne H_2O abzuspalten destilliert werden konnte, destillierte ich das Reaktionsprodukt über Natrium, um so einen reinen Kohlenwasserstoff zu erhalten. Ich erhielt ein farbloses, leichtflüssiges Öl vom Siedepunkt 10 m/m 142°.

Analyse:

Substanz: 0,1460 gr; CO_2: 0,4736 gr; H_2O: 0,1472 gr
C = 88,47 % H = 11,28 %.

Für $C_{16}H_{24}$ ist berechnet: C = 88,89 % H = 11,20 %.

k. Ozonisation des Kohlenwasserstoffes.

10 gr Kohlenwasserstoff, das Reaktionsprodukt von der Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Curcuma-Öl, 10 m/m 139°—142° wurden in 100 cm^3 getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 10 Stunden unter Eiskühlung Ozon eingeleitet. Es resultierte eine gelbe Lösung. Mit Wasser auf dem Wasserbade wurden die Ozonide zersetzt, wobei starke Gasentwicklung auftrat. Die Produkte von 3 Ozonisationen, zusammen 30 gr, wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen und das CCl_4 übergetrieben. Der Kolbeninhalt färbte sich zuerst hell, dann dunkelbraun. Ich gab dann eine genügende Menge Sodalösung zu, wobei sich ein in Alkali unlöslicher Körper ausschied, der nach dem weiteren Destillieren oben aufschwamm. Außer dem CCl_4 war kein wasserdampfflüchtiges Produkt vorhanden. Man ließ erkalten und ätherte

den Kolbeninhalt gut aus. 2 Schichten: 1. eine ätherische Lösung; 2. eine alkalische Lösung. Die erstere wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, und am andern Tage der Aether abdestilliert. Erhalten: 22 gr.

Vakuumdestillation:

Bei 11 m/m Druck ging zwischen 141° und 144° unveränderter Kohlenwasserstoff über.

Der alkalische Teil wurde auf dem Wasserbade eingeengt und angesäuert. Es trat eine schwache Trübung auf, jedoch kein Niederschlag. Ich ätherte aus und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Aethers resultierte wenig braunes Öl, das jedoch keine Säure war.

1. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

40 gr Kohlenwasserstoff, 10 m/m 139°—142° und 150 cm^3 gesättigte Sodalösung wurden unter Rühren und guter Eiskühlung mit 3000 cm^3 2 %-Kaliumpermanganatlösung, tropfenweise zugegeben, behandelt. Die Entfärbung ging anfänglich langsam vor sich, nach einiger Zeit jedoch viel rascher. Geruch nach p-Methylacetophenon. Nachdem auch nach Weiterrühren und Stehenlassen das Reaktionsgemisch noch etwas überschüssiges Kaliumpermanganat enthielt, wurde das Ganze der Wasserdampfdestillation unterworfen, nicht ohne vorher das überschüssige Kaliumpermanganat mit etwas Alkohol zersetzt zu haben. Das Destillat roch schwach nach p-Methylacetophenon. Es wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers erhalten an Rohprodukt 13 gr.

Vakuumdestillation:

Druck 10 m/m Hauptmenge 142°—152° erhalten 12 gr.

Der Kolbenrückstand wurde vom Braunstein abfiltriert, der Niederschlag mehrmals mit heißem Wasser gut ausgewaschen, und das Ganze auf ein kleines Volumen eingedampft, filtriert und angesäuert. Es fiel dabei außer braunen Flocken kein eigentlicher Niederschlag aus. Es wurde wieder ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, der Aether abgedampft: braunes dickes Öl.

Die von der Vakuumdestillation erhaltenen 12 gr Öl wurden nochmals oxydiert, indem ich innerhalb 24 Stunden 1700 cm^3 Kaliumpermanganatlösung zugab, und auf der Schüttelmaschine schüttelte. Nachdem ich auch wieder eine bleibende Rotfärbung erhalten hatte, zersetzte ich das überschüssige Kaliumpermanganat mit etwas Alkohol, und destillierte mit Wasserdampf. Im weiteren behandelte ich wie oben angegeben. Wie schon dort bemerkt, roch auch dieses Destillat nach p-Methylacetophenon.

Es war uns aber auch hier wieder nicht möglich, eine Säure, noch ein Keton nachzuweisen.

m) Oxydation mit Chromsäure.

Den Rest des Curcuma-Öles, d. h. 60 gr lösten wir in 150 cm^3 Eisessig. Anderseits bereitete ich eine Mischung von 30 gr CrO_3, 20 cm^3 50 % Schwefelsäure und 30 cm^3 Eisessig. Diese Mischung gab ich unter starkem Rühren und Kühlen tropfenweise zu der Lösung des Curcuma-Öles in Eisessig. Ich prüfte von Zeit zu Zeit mit Wasserstoffsuperoxyd und Aether. Ich mußte nochmals die gleiche Menge Chromsäure-Schwefelsäure-Eiseessig-Gemisch zugeben, bis ich beim Prüfen auf Per-Chromsäure deutliche Blaufärbung erhielt.

Das Reaktionsgemisch war zu einer festen Masse zusammengebackt. Ich dekantierte von der überstehenden Lösung ab, gab Wasser zu, um das Reaktionsprodukt — offenbar Komplexsalz — zu ersetzen. Diese Lösung gab ich zu der obengenannten, vom Reaktionsprodukt abdekantierten, und destillierte beide zusammen mit Wasserdampf. Das Destillat ätherte ich aus, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte den Aether am nächsten Tage ab Erhalten 30 gr.

Vakuumdestillation:

Druck 12 m/m bei 152°—162° ging die Hauptmenge über. Erhalten 10 gr.

Der Kolbenrückstand wurde ebenfalls ausgeäthert und die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Erhalten 35 gr Rohprodukt. Ich erwärmte dasselbe mit dem doppelten Volumen gesättigter Sodalösung unter Rühren eine Stunde auf dem Wasserbade, ließ erkalten und ätherte wiederum aus.

2 Teile: a) Aetherlöslicher Teil; b) Sodalöslicher Teil. Der in Aether lösliche Teil wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, am nächsten Tage der Aether abdestilliert. Erhalten 15 gr.

Vakuumdestillation:

Nach zweimaligem Destillieren erhielt ich 10 gr gelbes Öl, das bei 11 m/m Druck zwischen 165°—175° überging.

a) Ich versuchte ein Semicarbazon darzustellen. Ich löste 8 gr Öl (Sd. P. 11 m/m 165°—175°) in möglichst wenig Alkohol, 10 gr Semicarbazid-Chlorhydrat in möglichst wenig Wasser, gab die beiden Lösungen zusammen und versetzte mit 10 gr Kalium-Acetat. Nachdem ich noch etwas Alkohol bis zur glatten Lösung zugegeben hatte, ließ ich 3 Tage lang stehen. Beim Zugeben von Wasser schied sich ein zähflüssiges Öl aus. Ich ließ dann über die Ferien stehen. Trotzdem erhielt ich kein kristallisierendes Semicarbazon.

b) Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erhielt ich einen schönen Silberspiegel.

c) Eine Bisulfitverbindung war nicht zu erhalten.

d) Eine kleine Portion wurde mit alkoholischer Silberoxydlösung geschüttelt, filtriert und angesäuert: wenig Säure.

Hydrierung des Curcuma-Öles.

1. 10 gr Curcuma-Öl, 11 m/m 152°—156°, wurden in 100 cm^3 70 % Alkohol gelöst und mit 30 gr Nickelkatalysator der Hydrierung unterworfen. Nach 5 Minuten waren schon 500 cm^3, und nach 25 Minuten die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, d. h. für 1 H_2: 1176 cm^3. Hydrierte man weiter, so wurden im Verlaufe von etwa 6 Stunden noch einmal 1100 cm^3 Wasserstoff aufgenommen, was also einer Aufnahme von 2 H_2 entsprechen würde.

Nach der Hydrierung ließ ich vom Katalysator absitzen, dekantierte die überstehende alkoholische Lösung in einen Scheidetrichter ab, versetzte mit viel Wasser, und ätherte aus. Ebenso wurde mit dem Katalysator selber verfahren. Die Aetherauszüge wurden zusammengegeben und über Magnesiumsulfat getrocknet. Am andern Tage wurde der Aether

abdestilliert und das restierende schwach-gelbliche Öl der Vakuumdestillation unterworfen.

Ausbeute an Rohprodukt 100 %.

Erste Destillation:

11 m/m Hauptmenge zwischen 140°—146°.

Zweite Destillation: 11 m/m 139°—144°.

2. 10 gr Curcuma-Öl, 11 m/m 151°—157° wurden in 100 cm^3 70 % Alkohol gelöst mit 30 gr Katalysator — 3fache Menge — hydriert.

Berechnet für 1 H_2: 1176 cm^3.

T.	Ablesung cm_3 H^2	Differenz cm^3 H_2	Total cm^3 H_2
9^{45}	1270		
		500	
9^{50}	1770		500
		360	
9^{55}	2130		860
		200	
10^{00}	2330		
		110	1060
10^{05}	2440		
		70	
10^{10}	2510		1170
		40	
10^{12}	2550		1240
10^{15}	1330		
		90	1280
10^{20}	1420		

Nachdem 1280 cm^3 Wasserstoff, resp. 1 H_2, aufgenommen war, wurde unterbrochen und verfahren wie bei Versuch 1.

Erhalten an Rohprodukt 10 gr = 100 %.

Vakuumdestillation:

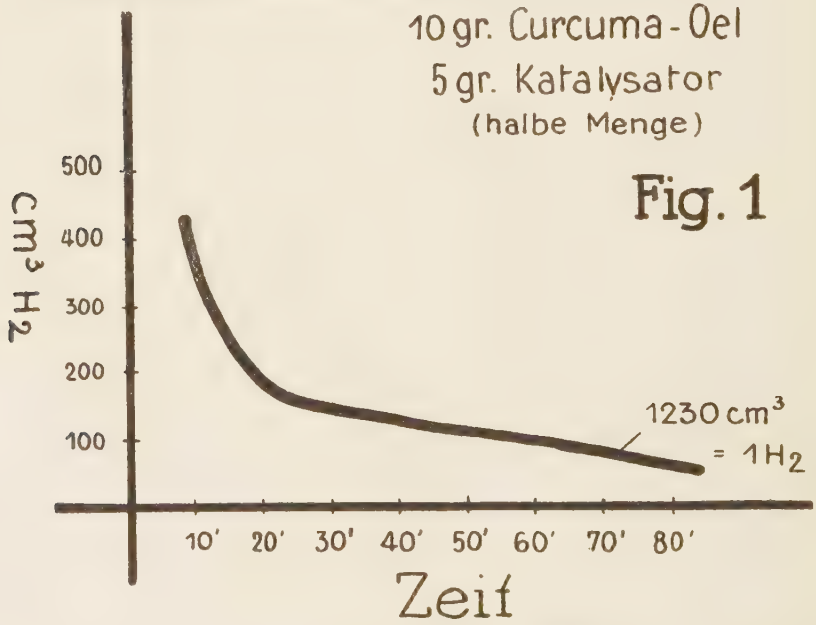
Bei 11 m/m Druck ging die Hauptmenge zwischen 135° und 145° über.

3. 10 gr Curcuma-Öl 11 m/m 152°—157°;
100 cm^3 Alkohol 70 %;
5 gr Katalysator (halbe Menge).

Berechnet für 1 H_2: 1176 cm^3. (Siehe Fig. 1.)

T.	Ablesung cm^3 H_2	Differenz cm^3 H_2	Total cm^3 H_2
11^{05}	880		
		360	
11^{15}	1240		360
		180	
11^{25}	1420		650
		150	
11^{35}	1570		800
		130	
11^{45}	1700		930
		120	
11^{55}	1820		1050
		110	
12^{05}	1930		1160
		70	
12^{15}	2000		1230

Aufgenommen wurden 1230 cm^3 H_2 in 1^h, 10'.



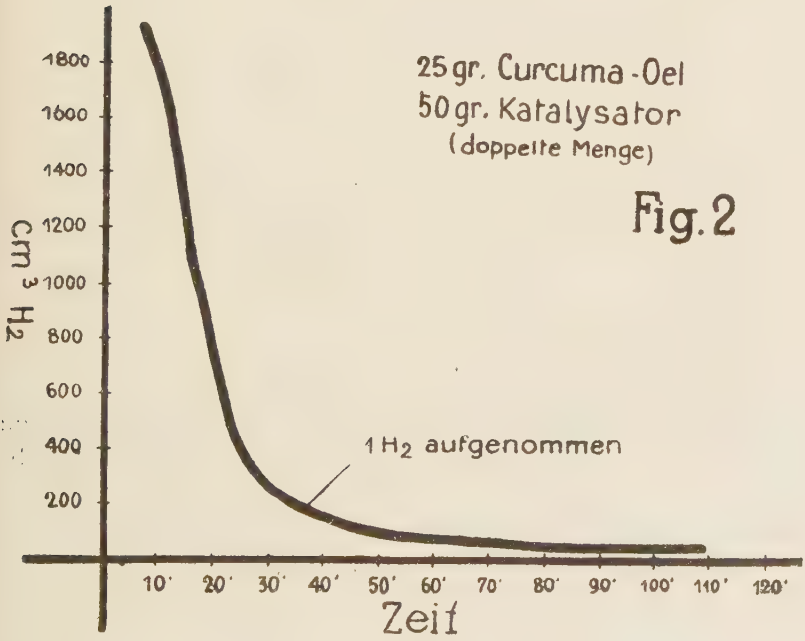
Erhalten 10 gr Rohprodukt = 100 %.

Vakuumdestillation:

Druck 11 m/m Hauptmenge 144°—148°.

4. 25 gr Curcuma-Öl 11 m/m 151°—158°;
300 cm³ Alkohol 70 %;
50 gr Katalysator (doppelte Menge).
Berechnet für 1 H_2: 2940 cm³. (Siehe Fig. 2.)

T.	Ablesung cm³ H_2	Differenz cm³ H_2	Total cm³ H_2
3^{33}	410		
		1740	
3^{43}	2150		1740
3^{45}	360		
		1160	
3^{55}	1520		2900
		270	
4^{05}	1790		3170
		130	
4^{15}	1920		3300
		100	
4^{25}	2020		3400
		70	
4^{35}	2090		4370
		60	
4^{45}	2150		3530
		50	
4^{55}	2200		3580
		40	
5^{05}	2240		3620



Vakuumdestillation: bei 11 m/m Druck Hauptmenge zwischen 144° und 150°. 18 gr = 72 %.

5. 10 gr Curcuma-Öl 12 m/m 153°—156°;
100 cm³ Alkohol 70 %;
50 gr Katalysator (5fache Menge).

Berechnet für 1 H_2 : 1176 cm³.

T.	Ablesung cm³ H_2	Differenz cm³ H_2	Total cm³ H_2
9^{10}	350		
		370	
9^{15}	720		370
		260	
9^{20}	980		630
		260	
9^{25}	1240		890
		240	
9^{30}	1480		1130
		200	
9^{35}	1680		1330
		190	
9^{40}	1870		1520
		130	
9^{45}	2000		1650
		90	
9^{50}	2090		1740
		60	
9^{55}	2150		1800
10^{00}	340		
		120	
10^{05}	460		1920
		50	
10^{10}	510		1970
		40	
10^{15}	540		2010

Nach der Hydrierung verfahren wie bei vorhergehenden Versuchen. Erhalten an Rohprodukt 10 gr = 100 %, fast farbloses Öl.

Vakuumdestillation:
Druck 12 m/m 145°—147°, 7 gr = 70 %.

Analysen Hydrierungs-Produkt.

Sd. P. 10 m/m 142,5°.

1) 0,1306 gr Substanz
gaben 0,3900 gr CO_2 und 0,1321 gr H_2O

2) 0,0940 gr Substanz
gaben 0,2808 gr CO_2 und 0,0978 gr H_2O

3) 0,01956 gr Substanz
gaben 0,05780 gr CO_2 und 0,01741 gr H_2O

1) C = 81,45 % H = 11,31 %
2) C = 81,46 % H = 11,64 %
3) C = 80,59 % H = 11,10 %

Mittelwert von 8 Analysen: C = 80,99 % H = 11,29 %.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O$ C = 82,35 % H = 9,88 %
$C_{14}H_{22}O$ C = 81,48 % H = 10,67 %
$C_{14}H_{24}O$ C = 80,76 % H = 11,62 %.

Auch hier hatten wir die gleichen Schwierigkeiten, wie beim Curcuma-Öl selber, analysenreines Material zu erhalten, da auch bei mehrmaligem Destillieren immer wieder niedriger und höher siedende Anteile erhalten wurden.

a) **Prüfung mit Permanganat.**

Curcuma-Öl mit etwas Sodalösung versetzt und mit Permanganat-Lösung geschüttelt: totale Entfärbung.

Hydrierungsprodukt: reagiert nicht.

b) Gelegentlich der Halogenbestimmung nach Carius bemerkten wir, daß beim Versetzen mit rauchender HNO_3 ein starker Geruch nach Buttersäure auftrat. Dieser Geruch war sowohl beim Curcuma-Öl als auch beim Hydrierungsprodukt zu bemerken.

c) **Destillation des Hydrierungsproduktes über Natrium.**

4 gr Hydrierungsprodukt wurden über ca. 1,5 gr (0,4 ber.) Natrium destilliert. Trotzdem die Temperatur des Bades auf 280° getrieben wurde, gingen nur 0,8 gr = 20 % über. Diese 0,8 gr nochmals destilliert:

1. Fraktion 11 m/m = 50°— 55°
2. Fraktion 11 m/m = 132°—145°.

d) **Oxim des Hydrierungsproduktes.**

Im Gegensatz zum hydrierten Curcuma-Öl war mit dem Hydrierungsprodukt kein Oxim zu erhalten.

e) **Alkali-Spaltung des Hydrierungsproduktes.**

10 gr Hydrierungsprodukt, 10 gr Alkohol und 10 gr 30 % KOH wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kupferkolben 2 Stunden erwärmt. Nach dem Erkaltenlassen wurde im Scheidetrichter von der Lauge getrennt, mit Weinsäure neutralisiert, mit Aether aufgenommen, 1mal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Am andern Tage wurde der Aether abdestilliert.

Vakuumdestillation:

Bei 12 m/m Druck ging die Hauptmenge zwischen 145° bis 150° über, schwach-gelbes Öl, 8,0 gr.

Kein Phenylhydrazon.
Kein Semicarbazon.

f) **Benzoyl-Ester** — Hydrierungsprodukt.

1) Durch einen Tropftrichter wird in den mit Rückflußkühler versehenen und mit dem Gemisch von 10 gr Hydrierungsprodukt und 10 gr über KOH destilliertem Pyridin beschickten Kolben 10 gr Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben. Weißer Niederschlag, überstehende Lösung rosa. Eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, erkalten gelassen, rote Lösung, mit Eis zersetzt, mit Aether aufgenommen, 3mal mit verdünnter HCl gewaschen, 1mal mit Wasser, 1mal mit Sodalösung geschüttelt und über Nacht über Magnesiumsulfat getrocknet. Am nächsten Tage wurde der Aether abdestilliert.

Vakuumdestillation:

12 m/m 145°—160° farbloses Produkt 7 gr.

Beim weiteren Erhitzen: bei 12 m/m 205° 4,7 gr zähe-flüssiges, schwach-gelb gefärbtes Produkt, das keinen Geruch mehr hatte.

Der von der ersten Destillation herrührende, hochsiedende Anteil wurde nochmals destilliert. Bei 12 m/m ging bis zirka 140° ein Vorlauf über, der im Ansatzrohr zu weißen Kristallen

erstarrte. Der Rest ging bei 204° ziemlich konstant als farbloses Produkt über.

2) 20 gr Hydrierungsprodukt, 12 m/m 144°—147°, in 25 gr Pyridin gelöst, wurden mit 25 gr Benzoylchlorid wie bei Versuch 1 behandelt.

Vakuumdestillation: Druck 12 m/m.

1. Fraktion: 144°—153° farbloses Produkt 4,7 gr
2. Fraktion: 154°—195° farbloses Produkt 11,7 gr
3. Fraktion: 195°—205° Hauptmenge 203°—204° 20,7 gr.

Fraktion 3 nochmals destilliert 12 m/m 204° konstant 16 gr. Am nächsten Tage war das Ganze zu Kristallen erstarrt. Sm. P. 40°.

3) 40 gr Hydrierungsprodukt in 50 gr Pyridin gelöst und mit 50 gr Benzoylchlorid wie bei Versuch 1 und 2 behandelt. Erhalten an Rohprodukt 75 gr.

Vakuumdestillation: 12 m/m Druck.

1. Fraktion: 135°—142°, ca. 139° konstant, fast farblos, erhalten 37,0 gr.
2. Fraktion: 145°—165°, Hauptmenge 145°—150°, farblos, erhalten 12 gr.
3. Fraktion: 165°—195°, Hauptmenge 175°—185°, gelb, erhalten 12 gr.
4. Fraktion: Rückstand über 195°, braune Masse, erstarrte im Kolben zu Kristallen, 10 gr.

Der Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhielt ich schöne, weiße Prismen. Sm. P. 41°.

Ihre Analyse ergab folgende Werte:

1) 0,1107 gr Substanz
gaben 0,3027 gr CO_2 und 0,0472 gr H_2O

2) 0,1142 gr Substanz
gaben 0,3115 gr CO_2 und 0,0468 gr H_2O

1) C = 74,58 % H = 4,77 %
2) C = 74,39 % H = 4,59 %

für Benzoesäureanhydrid ist berechnet:
C = 74,33 % H = 4,43 %

Schmelzpunkt Benzoesäureanhydrid: 42°.

Verseifung: Die Fraktionen 1 bis 3 von Versuch 3 gaben bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd in der Hauptsache unverändertes Hydrierungsprodukt zurück.

Die Fraktion 4, resp. die Kristalle vom Sm. P. 41° gaben quantitativ Benzoesäure vom Sm. P. 121,5°.

Wir erhielten also bei der Benzoylierung keinen Benzoylester, sondern es entstand immer neben unverändertem Ausgangsmaterial Benzoesäureanhydrid.

g) **Acetylester** — Hydrierungsprodukt.

Zum Gemisch von 10 gr Hydrierungsprodukt und 16 gr über KOH destilliertem Pyridin wurden tropfenweise 6 gr Acetylchlorid zugegeben. Gegen Ende der Reaktion war alles zu einer gelben Masse zusammengebackt. Es wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage wurde mit Eis zersetzt, mit Aether aufgenommen, gelbe Lösung, 2mal mit sehr verdünnter HCl geschüttelt, 1mal mit Wasser und 1mal mit Sodalösung. Nachdem über Nacht über Magnesiumsulfat getrocknet worden war, wurde der Aether abdestilliert. Es resultierte ein hellgelbes Öl. Beim Destillieren im Vakuum ging bei 12 m/m Druck die Hauptmenge eines farblosen Produktes zwischen 146° und 152° über, 7,6 gr = 63 %.

Trotzdem nach seinem Siedepunkte anzunehmen war, daß ich, wie bei der Benzoylierung, wieder unverändertes Ausgangsmaterial vor mir hatte, verseifte ich den erhaltenen Körper.

Verseifung 1.

7,6 gr des Reaktionsproduktes, d. h. des Körpers vom Siedepunkte 12 m/m 146°—152°, 6 gr Kaliumhydroxyd und 25 cm^3 Methylalkohol wurde eine Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schieden sich weiße Kristalle ab. Ich versetzte das Ganze im Scheidetrichter mit Wasser, ätherte gut aus, schüttelte 2mal mit verdünnter HCl und 2mal mit Wasser, und trocknete über Nacht über Magne-

siumsulfat. Nachdem ich den Aether abdestilliert hatte, erhielt ich beim Destillieren im Vakuum einen Körper vom Siedepunkt 12 m/m 142°—151°, 5 gr = 80 %.

Diesen Körper ein 2. Mal destilliert: 12 m/m Hauptmenge 144°—147°.

Verseifung 2.

2 gr Acetylester, d. h. Körper vom Siedepunkt 12 m/m 146°—152°, wurden mit 4 cm^3 Lauge (4,069 n) 2 Stunden erwärmt. Nach dem Erkaltenlassen wurde mit HCl vom Titer 0,9597 titriert.

1 cm^3 Lauge entspricht 4,30 cm^3 HCl.

Titration: I. 17,30 cm^3 HCl.
II. 17,20 cm^3 HCl.

Wenn keine Lauge zur Verseifung verbraucht wurde, so sind 17,20 cm^3 HCl vom Titer 0,9597 nötig. Das heißt, es lag kein Ester vor.

h) **p-Nitrobenzoylester** des Hydrierungsproduktes.

Versuche, diesen Ester darzustellen, blieben ebenfalls erfolglos.

i) **Hydrobromid** des Hydrierungsproduktes.

1) In eine Lösung von 10 gr Hydrierungsprodukt in dem doppelten Volumen Eisessig wurde unter Kühlung HBr eingeleitet bis zur völligen Sättigung. Darauf wurde das Bombenrohr zugeschmolzen und 5 Stunden im Ölbade auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich 2 Schichten gebildet. Ich zersetzte mit Eis, ätherte gut aus, schüttelte mit Natriumbikarbonatlösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde das braune Öl im Vakuum destilliert. Nach 2maligem Destillieren:

Körper 12 m/m 142°—146°, 5 gr.

0,3810 gr Substanz gaben 0,2922 gr AgBr Br = 32,64 %.
Für C_{14} H_{21} Br ist berechnet = 29,61 %.

2) 8 gr Hydrierungsprodukt wurden in Eisessig gelöst und unter Eiskühlung HBr eingeleitet. Nach der Sättigung und dem Zuschmelzen des Bombenrohres wurde 5 Stunden auf 195° erhitzt.

Vakuumdestillation 1: 11 m/m 142°—146° 5 gr.
Vakuumdestillation 2: 11 m/m 142°—144° 2,5 gr.

Die Halogenbestimmung gab keinen wägbaren AgBr-Niederschlag.

3) 8 gr Öl, 12 m/m 144°—147° im doppelten Volumen Eisessig gelöst, im Bombenrohre unter Kühlung HBr eingeleitet und nach dem Zuschmelzen der Röhre 5 Stunden auf 100° erwärmt.

0,4728 gr Substanz gaben 0,0598 gr AgBr gef.: Br = 5,38 %.
Für C_{14} H_{21} Br ist berechnet: 29,61 %.

k) **Bromid** des Hydrierungsproduktes.

Ich versuchte mit 5 gr Hydrierungsprodukt, 12 m/m 144° bis 149°, und 6,5 gr Phosphortribromid ein Bromid darzustellen. Beim Stehenlassen des Kolbens unter $CaCl_2$-Verschluß färbte sich das Ganze schwach-gelb. Auch beim Erwärmen auf 150° trat keine merkbare Reaktion ein.

l) **Einwirkung von PCl_5** auf das Hydrierungsprodukt.

1) Zu 5 gr Hydrierungsprodukt, 12 m/m 144°—149°, gab ich portionenweise 5 gr Phosphorpentachlorid. Jedesmal setzte eine starke Reaktion ein, die sich im Aufwallen des Öles und starker HCl-Entwicklung bemerkbar machte. Nach einiger Zeit erlahmte sie, wobei sich das Ganze dunkelbraun gefärbt hatte. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entwickelte sich viel HCl. Ich ließ über Nacht stehen, zersetzte am anderen Tage mit Eis, gab noch etwas Wasser zu, wobei das Öl, das zuerst am Boden des Kolbens klebte, an die Oberfläche der Flüssigkeit kam. Ich ätherte 2mal aus, schüttelte 2mal mit Natriumbikarbonatlösung und trocknete über Nacht über Magnesiumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Aethers erhalten an Rohprodukt 5 gr.

Vakuumdestillation: 11,5 m/m 140°—150°.

2) Ich wiederholte diesen Versuch 3mal, wobei ich immer einen Körper erhielt, der bei 11 m/m zwischen 140° und 150° überging.

Ich destillierte die erhaltenen Produkte zusammen noch 3mal und erhielt einen Körper vom

Siedepunkt 10 m/m 138°—141°.

Halogenbestimmung.

Wie üblich wollten wir die Halogenbestimmung nach Carius ausführen. Trotz sorgfältigem Zuschmelzen der Röhren hielten dieselben nie den Druck aus. Wir sahen die Ursache in dem zu schwachen Glase der Bombenröhren und ließen deshalb spezielle Bombenröhren herstellen. Aber auch diese widerstanden dem offenbar außerordentlich großen Drucke, der durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das Chlorid entstand, nicht. Wir waren deshalb genötigt, die Halogenbestimmungen nach der Kalkmethode[1]) vorzunehmen.

1) 0,5810 gr Substanz gaben 0,3312 gr AgCl Cl = 14,10 %.

2) 0,3386 gr Substanz gaben 0,1932 gr AgCl Cl = 14,11 %.

Für C_{14} H_{21} Cl ist berechnet: Cl = 15,83 %.

Für C_{14} H_{23} Cl ist berechnet: Cl = 15,69 %.

3) 22,0 gr Hydrierungsprodukt, 10 m/m 141°—146° wurden portionenweise mit frischem Phosphorpentachlorid (30,0 gr) behandelt. Wie immer lebhafte Reaktion. Am Schlusse derselben wurde noch eine Stunde mit ganz schwacher Flamme erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde mit Eis zersetzt, 2mal mit Bikarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde im Vakuum destilliert.

Destillation 1: Hauptmenge 10 m/m 135°—145°.

Destillation 2: 10 m/m 134°—142°. 137° konstant.

Halogenbestimmung: 0,4561 gr Substanz gaben 0,2472 gr AgCl gef. Cl = 13,41 %.

Berechnet für C_{14} H_{21} Cl Cl = 15,83 %.

4) 70 gr Hydrierungsprodukt, 10 m/m 139°—144°.

70 gr frisches Phosphorpentachlorid.

Versuchsanordnung wie sub 3). Erhalten an Rohprodukt 65 gr. Nach 3maligem Destillieren 10 m/m 133°—136° 36 gr.

[1]) Die Substanz wurde in einer schwer schmelzbaren Röhre mit chem. reinem Ca O erhitzt.

Dehalogenisation des Chlorids aus dem Hydrierungsprodukt. *Versuche zur Darstellung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes.*

1) Mit Chinolin:

5 gr Chlorid 10 m/m 135°—142° und 7 gr Chinolin wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Paraffinbade erhitzt, bis auf 200°. Ich ließ über Nacht stehen, gab am nächsten Tage etwas Wasser zu, schüttelte 3mal mit verdünnter HCl aus, nahm mit Aether auf, trennte die beiden Schichten, schüttelte die ätherische Lösung mit Bikarbonatlösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Den Aether abdestilliert:

Vakuumdestillation: 10 m/m 132°—138°.

Eine qualitative Probe ergab, daß der Körper immer noch stark halogenhaltig war.

2) Mit KOH in Methyl-Alkohol im Bombenrohr.

Erhalten wurde ein Körper, der bei 10 m/m Druck zwischen 130° und 140° überging. Produkt nicht halogenfrei.

Besser verlief die Reaktion mit:

3) Natriumaethylat im Bombenrohr.

a) 7 gr Chlorid 10 m/m 133°—141° wurden mit der berechneten Menge Natriumaethylat im Bombenrohre 3 Stunden lang auf 145° erwärmt. Nach dem Erkaltenlassen und Öffnen des Rohres wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert, mit sehr verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit Bikarbonat gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Destillation 1: 10 m/m 128°—132°.

Destillation 2: 10 m/m 125°—128°.

Eine Prüfung, ob bei dieser Reaktion Curcumon entstanden sei, fiel negativ aus. Körper fast chlorfrei.

b) 13 gr Chlorid, 10 m/m 133°—143° und 9 gr Natrium in Alkohol gelöst, wurden 6 Stunden auf 135° erwärmt und verfahren wie sub a). Erhalten an Rohprodukt 11 gr.

Vakuumdestillation: Hauptmenge 10 m/m 123° bis 125°, 4 gr.

Vakuumdestillation über Natrium: 10 m/m 115°—120°. Hauptmenge bei 118° konstant.

Analysen: 5mal destilliert Sd. P. 10 m/m 118° konstant.

1) 0,0923 gr Sub. gaben 0,2950 gr CO_2 und 0,1026 gr H_2O
2) 0,1972 gr Sub. gaben 0,6268 gr CO_2 und 0,2163 gr H_2O
3) 18,105 mgr Sub. gaben 57,655 mgr CO_2 und 20,020 mgr H_2O

1) C = 87,17 % H = 12,44 %
2) C = 86,68 % H = 12,27 %
3) C = 86,85 % H = 12,37 %.

Berechnet für:

$C_{14}H_{24}$: C = 87,25 % H = 12,75 %
$C_{14}H_{22}$: C = 88,42 % H = 11,67 %.

Unsere Absicht war den erhaltenenen Kohlenwasserstoff zu oxydieren. Da wir aber auf diesem Wege zu schlechte Ausbeuten erhielten, verzichteten wir darauf, diese Versuche fortzusetzen.

Versuche zur Wasserabspaltung aus dem Hydrierungsprodukt.

Wenn im Curcuma-Öle, resp. im Hydrierungsprodukt ein Alkohol vorläge, so müßte er, wenn er ein primärer oder sekundärer ist, einen Ester bilden. Ist es aber ein tertiärer Alkohol, so müßte sich Wasser abspalten lassen.

1) Mit Essigsäureanhydrid:

Ich erhielt bei diesem Versuch keinen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoff.

2) Mit Acetylchlorid:

Ich erhielt einen Körper vom Siedepunkt 10 m/m 140° bis 144°, der alle Eigenschaften des Ausgangsmaterials hatte.

3) Mit wasserfreier Ameisensäure:

Körper vom Siedepunkt 10 m/m 136°—144°. Um sicher zu sein, daß hier auch kein Ester entstanden sei, verseifte ich 2 gr des erhaltenen Produktes. Auch hier war keine Lauge für die Verseifung verbraucht worden.

Sesquiterpen.

Jedesmal, wenn ich Rohöl reinigte und fraktionierte, fiel mir auf, daß bei 10 m/m Druck bei ca. 130° wenig Produkt konstant überging. Es wurden deshalb alle Vorläufe der verschiedenen Destillationen vom Siedepunkt 12 m/m 110°—140° mehrmals durchfraktioniert. Ich erhielt ein Öl, das schwachgelb gefärbt war und bei 10 m/m Druck zwischen 122° und 130° überging.

Von diesem Körper sind im rohen Curcuma-Öl ca. 0,5 bis 1,5 % vorhanden.

Ein Versuch ergab, daß sich das Öl, abgesehen von ganz wenig Rückstand, quantitativ über Natrium destillieren ließ, wobei die Gesamtmenge bei 10 m/m Druck zwischen 124° und 126° überging.

Nach mehrmaligem Destillieren erhielt ich einen Körper von folgenden Eigenschaften:

Farbloses, leichtflüssiges Öl

$d_4^{20} = 0{,}8795$ $n_D^{20} = 1{,}49983.$

Siedepunkt: 10 m/m 126°—127°.

Analysen:

1) 0,1089 gr Substanz gaben 0,3515 gr CO_2 und 0,1161 gr H_2O
2) 0,2178 gr Substanz gaben 0,7036 gr CO_2 und 0,2316 gr H_2O
3) 0,1304 gr Substanz gaben 0,4215 gr CO_2 und 0,1301 gr H_2O.

1) C = 87,95 % H = 11,93 %
2) C = 88,11 % H = 11,90 %
3) C = 88,18 % H = 11,93 %.

Für $C_{15}H_{24}$ ist berechnet: C = 88,22 % H = 11,78 %.

Refraktion und Dispersion.

Es wurde gefunden für den Körper 10 m/m 126°—127°. bei 20° mit dem großen Pulfrich'schen Refraktometer für:

$n_C = 1{,}49601$ $M_\alpha = 67{,}76$
$n_F = 1{,}50927$ $M_\beta = 69{,}30$
$n_D = 1{,}49983$ $M_D = 68{,}20.$

	M_α	M_β	M_D	$H_\beta - H_\alpha$
gefunden:	67,76	69,30	68,20	1,54
berechnet für $C_{15}H_{24} + \square_2$:	65,78	66,98	66,13	1,20
E. M:	+ 1,98	+ 2,32	+ 2,07	+ 0,34
E. Σ:	+ 0,97	+ 1,14	+ 1,01	+ 28 %

Bromtitration:

Ich titrierte mit einer Chloroformbromlösung, in der in 1 cm³ 0,0628 gr Brom gelöst waren.

Titration 1: 11,00 cm³ = 0,6908 gr Brom
„ 2: 13,00 cm³ = 0,8164 „ „
„ 3: 12,50 cm³ = 0,7850 „ „
„ 4: 12,50 cm³ = 0,7850 „ „
berechnet für: $C_{15}H_{24} + \square_1$ 0,3917 gr Brom
$C_{15}H_{24} + \square_2$ 0,7834 „ „

Wie die Exaltation und Bromtitration zeigen, muß es sich um ein bicyclisches Sesquiterpen handeln.

Die geringe Menge Material erlaubte uns leider nicht, Derivate darzustellen.

Bromtitrationen.

1. Curcuma-Öl (10 m/m 153°—157°).
Titration 1: 7,50 cm³ = 0,4710 gr Brom
„ 2: 7,40 cm³ = 0,4647 „ „
einer Bromchloroformlösung: 1 cm³ = 0,0628 gr Brom.
Berechnet für $C_{14}H_{20}O$ 0,3917 gr Brom.

2. Hydrierungsprodukt (10 m/m 142°).
Titration 1: 0,85 cm³ keine Aufnahme.
„ 2: 0,80 cm³.

3. Grignard-Kohlenwasserstoff (10 m/m 140°—144°).
a) Titration 1: 4,55 cm³ = 0,2857 gr Brom
„ 2: 4,85 cm³ = 0,3045 „ „
„ 3: 5,20 cm³ = 0,3266 „ „
„ 4: 5,25 cm³ = 0,3280 „ „
berechnet für: $C_{16}H_{26}O$ 0,3415 gr Brom.

b) Titration 1: 11,80 cm^3 = 0,371 gr Brom
„ 2: 12,40 cm^3 = 0,390 gr Brom
einer Lösung, in der in 1 cm^3 Chloroform: 0,03414 gr Brom gelöst waren;
berechnet für: C_{16} $H_{26}O$ 0,3415 gr Brom.

Refraktionen und Dispersionen.

1. Curcuma-Öl: (10 m/m 153°—157°)
$t = 20^0$ $d_4^{20} = 0{,}9541$
Großes Pulfrich'sches Refraktometer Prisma 1b.

$n_C = 1{,}51488$
$n_F = 1{,}53129$
$n_{g'} = 1{,}52813$
$n_D = 1{,}51968$

a) Für C_{14} H_{20} O (3) + 0 ⌐ (C = O) ist:

	M_α	M_D	M_β	M_γ	H_β—H_α
gefunden:	64,46	64,97	66,18	65,85	0,72
berechnet:	62,87	63,26	64,15	64,91	1,28
E. M:	+ 1,59	+ 1,71	+ 2,03	+ 0,94	— 0,34
E. Σ:	+ 0,79	+ 0,84	+ 0,99	+ 0,04	— 26 %

b) Für C_{14} H_{18} O (3) + 1 ⌐ (C = O) ist:

	M_α	M_D	M_β	M_γ	H_β—H_α
gefunden:	63,20	63,69	64,88	64,56	1,68
berechnet:	62,38	62,79	63,74	64,56	1,37
E. M:	+ 0,82	+ 0,90	+ 1,14	0,00	+ 0,31
E. Σ:	+ 0,41	+ 0,45	+ 0,57	0,00	+ 22,5 %

2. Hydrierungsprodukt (10 m/m 142°).
$t = 20^0$, $d_4^{20} = 0{,}9023$
Großes Pulfrich'sches Refraktometer Prisma Ib

$n_C = 1{,}47053$
$n_F = 1{,}48047$
$n_D = 1{,}47339$

a) Für $C_{14}H_{22}O$ (OH, (3) + 0 ⌐) ist:

	M_α	M_β	M_D	$H_\beta—H_\alpha$
gefunden:	63,76	64,91	64,09	1,15
berechnet:	64,39	65,67	64,78	1,27
E. M.:	— 0,63	— 0,76	— 0,69	— 0,12
E. Σ:	— 0,30	— 0,36	— 0,33	— 9,5 %

b) Für $C_{14}H_{20}O$ (3) + 0 ⌐ (C = 0) ist:
aus $C_{14}H_{18}O + H_2$

	M_α	M_D	M_β	$H_\beta—H_\alpha$
gefunden:	63,14	63,47	64,28	1,14
berechnet	62,87	63,26	64,91	1,28
E. M.:	+ 0,27	+ 0,21	— 0,63	— 0,14
E. Σ:	+ 0,13	+ 0,10	— 0,31	— 11 %

3. Kohlenwasserstoff aus Curcuma-Öl mit Aethylmagnesiumbromid $t = 20^0$ $d_4^{20} = 0{,}8922$.

Großes Pulfrich'sches Refraktometer Prisma I^b

$n_C = 1{,}49432$
$n_F = 1{,}50917$
$n_{G'} = 1{,}51385$
$n_D = 1{,}49720$

a) Für $C_{16}H_{22}$ (3) + 2 ⌐ (aus $C_{14}H_{18}O$)

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$H_\beta—H_\alpha$
gefunden:	69,87	70,21	71,63	72,19	1,76
berechnet:	71,07	71,55	72,65	73,61	1,59
E. M.:	— 1,20	— 1,34	— 1,02	— 1,42	+ 0,17
E. Σ:	— 0,56	— 0,62	— 0,47	— 0,63	+ 10,60%

b) Für $C_{16}H_{24}$ (3) + 1 ⌐ (aus $C_{14}H_{20}O$)

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$H_\beta—H_\alpha$
gefunden:	70,52	70,87	72,31	72,87	1,79
berechnet:	71,56	72,02	73,06	73,96	1,50
E. M.:	— 1.04	— 1,15	— 0,75	— 1,09	+ 0,29
E. Σ:	— 0,48	— 0,53	— 0,35	— 0,50	+ 19,4 %

Zusammenstellung der Resultate.

1. Synthese des 3, Methyl-γ-methyl-α-hydrindons.
2. Versuche zur Synthese des 3, Methyl-α,γ-dimethyl-α-hydrindols.
3. Isolierung einer Fraktion aus dem Curcuma-Öl vom Siedepunkt: 10 m/m 155°—156°.

   Zur Aufklärung der Konstitution derselben wurde ihr Verhalten bei folgenden Reaktionen, und gegen folgende Reagentien untersucht:

   a) Titration mit Brom;
   b) Chlorierung;
   c) Esterbildung;
   d) Methyläther;
   e) Phenylurethan;
   f) Hydrobromid;
   g) Oxim;
   h) Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid;
   i) Ozonisation des ungesättigten Kohlenwasserstoffes von der Grignard-Reaktion.
   k) Oxydation mit Kaliumpermanganat;
   l) Oxydation mit Chromsäure.

4. Hydrierung des Curcuma-Öles.

   Es wurde das Verhalten des Hydrierungsproduktes bei folgenden Reaktionen und gegen folgende Reagentien untersucht:

   a) Destillation über Natrium;
   b) Oxim;
   c) Alkalispaltung;
   d) Esterbildung;
   e) Hydrobromid;
   f) Bromid;
   g) Einwirkung von Phosphorpentachlorid;
   h) Dehalogenisation des Chlorids;
   i) Versuche zur Wasserabspaltung.

5. Isolierung eines Sesquiterpens.

6. Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens:
   a) von Curcuma-Öl;
   b) des Hydrierungsproduktes;
   c) des Kohlenwasserstoffes, erhalten durch Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Curcuma-Öl;
   d) des Sesquiterpens.

VITA.

Ich, Georges August Clar wurde am 27. August 1899 als Sohn des August Clar, Kaufmann von Basel, und seiner Gattin Marie-Antoinette Laure, geb. Bader, in Basel geboren. Ich besuchte die hiesige Primarschule, die 4 Klassen des Untern Gymnasiums und die Obere Realschule, wo ich im Herbst 1918 das Maturitätszeugnis erhielt. Im Wintersemester 1918 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ende Wintersemester 1921/22 bestand ich das anorganische und das physikalisch-chemische Vorexamen. Das Sommersemester 1922 absolvierte ich in Genf, und vom 19. Oktober 1922 bis zum 24. Juli 1923 studierte ich an der Universität München. Nach Basel zurückgekehrt, bestand ich hier im Herbst 1923 das organische Vorexamen.

Mit der vorliegenden Arbeit war ich seit dem Wintersemester 1923/24 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Rupe beschäftigt. Sie fand Ende Juli 1925 ihren Abschluß.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, meinen wärmsten Dank auszusprechen, für die vielen theorethischen und praktischen Ratschläge, die er mir zuteil werden ließ.

Während meiner Studienzeit, die durch Krankheit längere Zeit unterbrochen wurde, besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, Casparis, Fajans, Fr. Fichter, A. Hagenbach, Kalb, Paul, A. Pictet, Pummerer, H. Rupe, Ruggli, A. Schmid, C. Schmidt†, E. Schmidt, G. Senn, Wien, Willstätter, und Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.